

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-159568

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl. C04B 35/10

(21)Application number : 10-330291

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 20.11.1998

(72)Inventor : YAMAMOTO HIROSHI
IIO SATOSHI

(54) ALUMINA-BASED SINTERED PRODUCT AND ITS PRODUCTION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an alumina-based sintered product having a high strength and a high toughness by allowing alumina particles to anisotropically grow in an alumina-based sintered product containing a group 5A metal oxide and zirconia and silicon dioxide as at least auxiliary components.

SOLUTION: An alumina-based molded product comprising 100 mol.% of alumina and 0.05-2.50 mol.% of a group 5A group metal oxide, 0.1-11.2 mol.% of zirconia, and 0.01-4.00 mol.% of silicon dioxide as at least auxiliary components is formed. The molded product is sintered and subjected to the anisotropic growth of alumina particles at a temperature of 1,320-1,600° C for 10 min to 5 hr. The obtained alumina-based sintered product has a theoretical density ratio of $\geq 97\%$. The sintered product tissue contains alumina particles having major axes of 2-10 μm in an area ratio of $\geq 15\%$ and alumina particles having major axes of $\geq 10 \mu\text{m}$ in an area ratio of $\leq 20\%$. The obtained sintered product has a high transverse strength of $\geq 550 \text{ MPa}$ and a high breaking toughness of $\geq 4.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-159568
(P2000-159568A)

(43)公開日 平成12年6月13日(2000.6.13)

(51)Int.Cl.⁷
C04B 35/10

識別記号

FI
C04B 35/10

テマコード(参考)
E 4G030

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

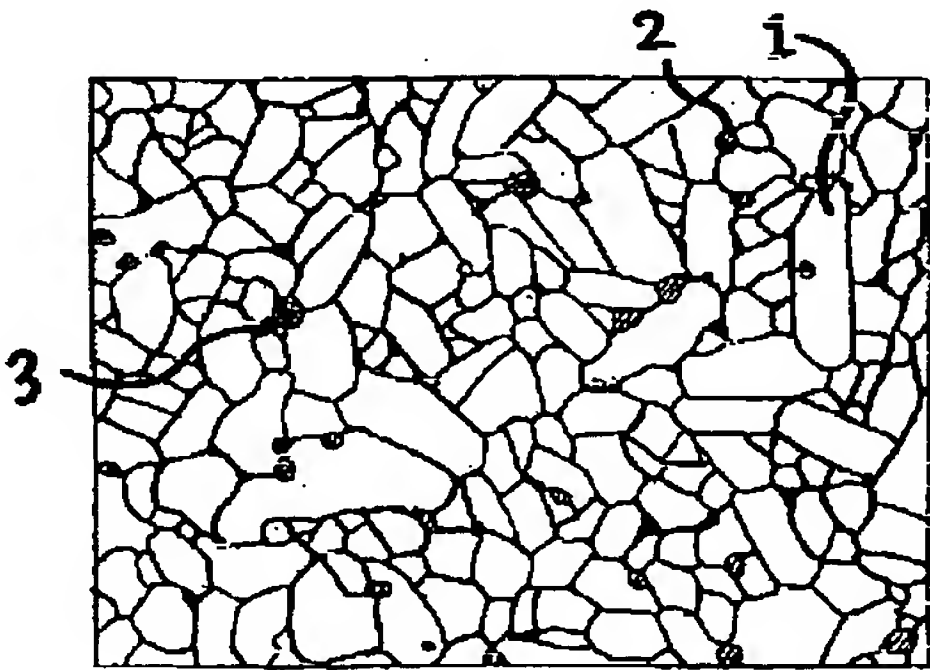
(21)出願番号	特願平10-330291	(71)出願人	000004547 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
(22)出願日	平成10年11月20日(1998.11.20)	(72)発明者	山本 洋 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日 本特殊陶業株式会社内
		(73)発明者	飯尾 聡 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日 本特殊陶業株式会社内
		Fターム(参考)	4G030 AA15 AA17 AA20 AA21 AA36 AA37 BA19 BA20 CA04 GA29 GA32

(54)【発明の名称】 アルミナ基焼結体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】実質的にアルミナ以外の結晶相を析出されることなく、高強度及び高靱性を兼ね備えたアルミナ基焼結体及びその製造方法を提供する。

【構成】アルミナにジルコニア、二酸化ケイ素及び少なくとも1種の5A族金属酸化物を添加し、焼結体中にアルミナ粒子を異方成長させ、且つ、焼結体の相対密度比を97%以上にすることにより、高強度及び高靱性を兼ね備えたアルミナ基焼結体を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 5A族金属酸化物と、ジルコニア (ZrO_2) と、二酸化ケイ素 (SiO_2) とを少なくとも副成分として含むアルミナ基焼結体であって、該アルミナ基焼結体中に異方成長したアルミナ粒子を含み、且つ、該アルミナ基焼結体の理論密度比が97%以上であるアルミナ基焼結体。

【請求項2】 請求項1に記載のアルミナ基焼結体であって、アルミナ100モル%に対する上記各副成分の添加モル%を添加率とした場合において、

5A族金属酸化物の添加率が0.05～2.50モル%、ジルコニアの添加率が0.1～11.2モル%、二酸化ケイ素の添加率が0.01～4.00モル%であるアルミナ基焼結体。

【請求項3】 5A族金属酸化物が酸化ニオブ (Nb_2O_5) 及び酸化タンタル (Ta_2O_5) の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のアルミナ基焼結体。

【請求項4】 焼結体組織をSEMで観察した場合において、長径 $2\mu m$ 以上 $10\mu m$ 未満でアスペクト比が2以上の異方成長したアルミナ粒子を面積比で15%以上、長径 $10\mu m$ 以上のアルミナ粒子を面積比で20%以下それぞれ含有する請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のアルミナ基焼結体。

【請求項5】 請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のアルミナ基焼結体の製造方法であって、少なくとも5A族金属酸化物、ジルコニア及び二酸化ケイ素からなる副成分を含むアルミナ基成形体を形成する工程と、該アルミナ基成形体の焼成工程において $1320\sim 1600^\circ C$ の範囲の温度で10分～5時間保持する工程と、該アルミナ基成形体の焼成工程においてアルミナ粒子を異方成長させる工程とを含むアルミナ基焼結体の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のアルミナ基焼結体の製造方法であって、異方成長したアルミナ粒子を含有するアルミナ基焼結体を大気圧以上の加圧下で熱処理する工程を含むアルミナ基焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、焼結体中のアルミナ粒子を異方成長させ、且つ、ジルコニアを複合化して高強度と高韌性とを兼ね備えたアルミナ基焼結体及びその製造方法に関する。更に詳しくは、構造用材料、耐摩耗性材料、耐食性材料、切削工具用材料などの適用に好適な、また高温環境下での使用に好適なアルミナ基焼結体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 アルミナは熱的安定性、化学的安定性、

耐摩耗性に優れた材料である。また、窒化ケイ素等の非酸化物セラミックと異なり、大気雰囲気下での焼成が可能のため、製造コストが抑えられる利点を有する。しかし、アルミナの韌性値は一般に約 $3 MPa \cdot m^{0.5}$ 程度と低いため、高韌性を必要とされる構造用材料、耐摩耗性材料、耐欠損性が要求される切削工具用材料等に用いるには不十分である。これらの用途には、アルミナよりも韌性値の高い窒化ケイ素等の非酸化物セラミックが用いられている。したがって、機械的強度を下げることなくアルミナの高韌性化が達成されれば、アルミナの応用範囲の拡大が可能となる。

【0003】 一般に、ジルコニアを添加してアルミナの機械的特性を向上する方法はよく知られている。例えば、アルミナに正方晶ジルコニアを分散させて高韌性化を図る方法が特開平7-97254号公報に開示されている。しかし、本方法はジルコニアの正方晶から単斜晶への相変態を利用するため、ジルコニアの相変態温度以下でしか高韌性が維持できない。

【0004】 また、アルミナにジルコニアを分散させてアルミナ粒子の異常粒成長を抑制して高強度化を図る方法が特開平9-286669号公報に開示されている。しかし、本方法で得られるアルミナ粒子は等軸状であり、クラックの進展経路を偏向する効果が得られないため、高韌性化は達成されていない。

【0005】 また、ジルコニア添加系のアルミナのマトリックス中に板状のランタン- β -アルミネートを析出させてクラックの進展経路を偏向して高韌性化を図る方法が特開昭63-139044号公報に開示されている。しかし、ランタン- β -アルミネートはアルミナよりもヤング率が低い物質であるため、高韌性化、すなわち、クラックの進展に対する抵抗を高めるには不利である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 以上の従来技術に鑑みて、ジルコニア添加系のアルミナの高韌性化を図るには、アルミナ粒子自身を異方成長させるのが望ましい方法と考えられる。本発明の目的は、実質的にアルミナ以外の結晶相を析出させることなくアルミナ粒子を異方成長させて高強度化及び高韌性化を図ったアルミナ基焼結体及びその製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 請求項1の発明は、5A族金属酸化物と二酸化ケイ素を添加してアルミナ粒子を異方成長させるとともに、更にジルコニアを添加することで異方成長したアルミナ粒子の形態を保持して粒成長を抑制したアルミナ基焼結体を要旨とする。かかる方法を用いることでアルミナ組織の微細化が可能となり、実質的にアルミナ以外の結晶相を析出させることなく高強度と高韌性を両立することができる。「実質的に」とあるのは、理論的にはムライト、 $AlNbO_4$ 等の化合物

が生成するからである。

【0008】アルミナ基焼結体の理論密度比を97%以上とした理由は、これより理論密度比が低いと機械的強度が低下するからである。尚、「理論密度」とは、焼結体に含まれる各元素の含有量を酸化物に換算し、各酸化物の含有量から混合則によって計算される密度である。ここでいう「理論密度比」とは、アルキメデス法によって測定された焼結体密度の上記理論密度に対する割合を示すものである。理論密度比の数値が大きい程、焼結体がより緻密となり機械的強度が高くなる。

【0009】請求項2の発明は、5A族金属酸化物の添加率が0.05～2.50モル%、ジルコニアの添加率が0.1～11.2モル%、二酸化ケイ素の添加率が0.01～4.00モル%であるアルミナ基焼結体を要旨とする。各副成分の添加率をかかえる範囲に規定することで、アルミナ基焼結体の高靱性化と高強度化を図ることができる。各副成分の添加率を規定した理由は以下のようである。

【0010】5A族金属酸化物の添加率が0.05モル%よりも少ないと焼結体の緻密化が促進されず、一方、2.50モル%よりも多いとアルミナ粒子が異方成長せずに等軸状の粒子となってしまう、高靱性化が図れない。

【0011】ジルコニアの添加率が0.1モル%よりも少ないとアルミナ粒子の粒成長を抑制する効果が得られず高強度化が図れない。一方、11.2モル%よりも多いとアルミナ粒子が等軸状の粒子となってしまう、高靱性化が図れない。

【0012】二酸化ケイ素の添加率が0.01モル%よりも少ないとアルミナ粒子が異方成長せずに等軸状の粒子となってしまう、高靱性化が図れない。一方、4.00モル%よりも多いとアルミナの粗大粒子が異常成長して機械的強度が低下する。

【0013】請求項3の発明は、5A族金属酸化物が酸化ニオブ(Nb_2O_5)及び酸化タンタル(Ta_2O_5)の少なくとも1種であることを要旨とし、請求項1又は請求項2に記載のアルミナ基焼結体のより好ましい実施形態を例示したものである。

【0014】本願発明における5A族金属酸化物の具体例としては、五酸化バナジウム(V_2O_5)、酸化ニオブ(Nb_2O_5)、酸化タンタル(Ta_2O_5)等が挙げられる。しかし、五酸化バナジウムは焼成中に揮発しやすいため、単独の使用では焼結体の緻密化を図りにくい。したがって、焼成中に揮発しにくい酸化ニオブ(Nb_2O_5)及び酸化タンタル(Ta_2O_5)が特に好ましい。

【0015】請求項4の発明は、好ましい焼結体組織の態様について規定したものである。具体的には、所定の寸法範囲に異方成長したアルミナ粒子の面積比と粒成長しすぎた粗大アルミナ粒子の面積比を規定したものである。各面積比をかかえる範囲に規定することで、アルミナ

基焼結体の高靱性化と高強度化を図ることができる。異方成長したアルミナ粒子の面積比が15%よりも少ないとクラックの進展経路の偏向の効果が小さいため、高靱性化が図れない。また、粗大アルミナ粒子の面積比が20%よりも多いと粗大アルミナ粒子が破壊起源となって機械的強度が低下する。

【0016】請求項5の発明は、請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のアルミナ基焼結体の製造方法の構成要素を例示したものである。本発明のアルミナ基焼結体を製造するには、少なくとも5A族金属酸化物、ジルコニア及び二酸化ケイ素からなる副成分を含むアルミナ基成形体を形成し、次いで焼成すればよい。焼成温度は基本的には従来使用される温度が適宜選択される。好ましくは1320～1600℃の範囲、より好ましくは1400～1525℃の範囲で保持する。焼成温度は低すぎると緻密化が図れず機械的強度の低下を招き、また、高すぎるとアルミナ粒子が等軸状化或いは粗大化して機械的強度及び靱性の低下を招く。

【0017】焼成温度の保持時間としては、10分～5時間の範囲が好ましい。より好ましくは1～4時間、最も好ましくは1.5～3時間である。保持時間が短すぎると緻密化やアルミナ粒子の異方成長が進まないため優れた特性が得られがたい。また、保持時間が長すぎるとアルミナ粒子が粗大化して機械的強度が低下する。以上の焼成工程において焼結体の緻密化とアルミナ粒子の異方成長が図られる。

【0018】請求項6の発明は、請求項5の発明と同様に、請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のアルミナ基焼結体の製造方法の構成要素を例示したものである。具体的には、HIP法(ホットアイソスタチックプレス法)といった大気圧以上の加圧下で熱処理する方法により緻密化を図る。例えば、大気圧下で相対密度95%以上の仮焼結体を製作した後、処理圧力500～2000 kg/cm^2 、処理温度1200～1600℃でHIP法(ホットアイソスタチックプレス法)で処理する。

【0019】以上説明した本発明において、アルミナ粒子が異方成長するメカニズムは定かではないが、焼成時にアルミナ-5A族金属酸化物-二酸化ケイ素系の液相が生成することによってアルミナ粒子が異方性の高い粒子に成長していくものと考えられる。尚、本発明の焼結体によれば、抗折強度が550MPa以上、破壊靱性が4.0MPa $\cdot\text{m}^{0.5}$ 以上の高強度、且つ、高靱性のアルミナ基焼結体を得られる。

【0020】本発明の焼成雰囲気としては、酸化雰囲気他に、窒素ガスやアルゴンガス等の非酸化雰囲気又は真空中での焼成も可能である。

【0021】本発明の焼結体に、チタニア(TiO_2)や希土類金属酸化物(Y_2O_3 、 Yb_2O_3 等)等の金属酸化物添加しても良い。例えば、該金属酸化物をアルミナに対して0.01～0.50モル%程度添加することで

硬度を改善することができる。この場合、アルミナ粒子の異方成長が阻害され形状異方性が損なわれることはない。かかる方法を用いて硬度を改善することで高硬度が要求される用途、特に耐摩耗部材や切削工具への応用に好適なアルミナ材料が得られる。

【0022】

【実施例】（実施例1）アルミナ原料粉末（平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ 、純度99.99%）、ジルコニア原料粉末（単斜晶、平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ 、純度99.5%以上）、 Nb_2O_5 原料粉末（平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ 、純度99.5%以上）及び SiO_2 原料粉末（平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 、純度99.9%以上）を表1に示す量比となるように秤量し配合した。

【0023】これらの配合粉末をそれぞれボールミルにて、水を溶媒に用いて16時間混合した後、噴霧乾燥し混合粉末を得た。これらの混合粉末をそれぞれ $500\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力でプレス成形した後 $1500\text{kg}/\text{cm}^2$ の静水圧プレスで $50\times 50\times 6\text{mm}$ の成形体に成形し、次に大気雰囲気下において表1に示す焼成温度（ 1400°C から 1600°C ）で2時間保持して焼成し

た。

【0024】長径 $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満、アスペクト比2以上のアルミナ粒子と、長径 $10\mu\text{m}$ 以上のアルミナ粒子の存在割合は、焼結体を鏡面研磨した後サーマルエッチングを行い、SEMで組織観察し、画像処理解析装置（株式会社ニレコ製、ルーゼックス3）によって画像解析して求めた。実施例である試料番号7の組織のSEM写真を図1に、また、図1の説明図を図2に示した。比較例である試料番号1の組織のSEM写真を図3に、また、図3の説明図を図4に示した。比較例である試料番号6の組織のSEM写真を図5に、また、図5の説明図を図6に示した。

【0025】機械的強度を示す「抗折強度」はJIS R1601で定める室温3点曲げ強度測定により評価した。破壊靱性はJIS R1607で定めるSEPB法により評価した。また、理論密度比はアルキメデス法で測定した密度から算出した。各結果を表1に併記した。

【0026】

【表1】

試料番号	組成比(モル%)			焼成温度 ($^\circ\text{C}$)	相対密度比 (%)	長径 $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満 7.5倍以上2以下(面積%)	長径 $10\mu\text{m}$ 以上 (面積%)	抗折強度 (MPa)	破壊靱性 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$)
	ZrO_2	Nb_2O_5	SiO_2						
*1	0	0	0	1600	98.6	0	10	460	2.8
2	0.908	0.100	0.150	1400	97.6	30	6	590	5.0
*3	2.564	0	0	1600	97.6	5	0	590	3.8
4	2.564	0.100	0.070	1450	97.6	25	0	590	4.8
5	2.564	0.100	0.150	1450	97.6	25	0	590	4.8
*6	4.384	0	0	1600	97.7	2	0	550	3.9
7	4.384	0.100	0.150	1475	97.6	25	0	610	4.6
8	5.724	0.100	0.150	1500	97.6	20	0	620	4.6
9	9.170	0.100	0.150	1525	97.6	18	0	650	4.6
*10	20.182	0.100	0.150	1550	98.8	0	0	660	2.8

注）、試料番号の頭に*を付したものは比較例を示す。

【0027】表1からも明らかなように、本発明品は長径 $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満、アスペクト比2以上の形状異方性を有するアルミナ粒子が面積比で15%以上、長径 $10\mu\text{m}$ 以上の粗大アルミナ粒子が面積比で20%以下の焼結体を得られる。室温での3点曲げによる抗折強度が 550MPa 以上、破壊靱性が4.0以上の高強度、且つ、高靱性のアルミナ基焼結体を得られる。

【0028】一方、無添加の比較例である試料番号1では、アルミナ粒子は等軸状のままであり、低強度、低靱性であった。また、酸化ニオブ及び二酸化ケイ素を含まない比較例である試料番号3及び試料番号6では、アルミナ粒子は異方成長せず、低靱性であった。また、ジルコニアを過剰添加した比較例である試料番号10では、アルミナ粒子が等軸状に近くなってしまい、破壊靱性が

あまり向上していない。

【0029】（実施例2）実施例で得られた試料番号5、試料番号7、試料番号8及び試料番号9について、アルゴンガス雰囲気下、表2に示すHIP処理温度で $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧下で1時間HIP処理を行った。尚、得られた焼結体（試料番号5-HIP、試料番号7-HIP、試料番号8-HIP及び試料番号9-HIP）の評価は実施例1と同様の方法で行った。各結果を表2に併記した。実施例である試料番号7-HIPの組織のSEM写真を図7に、また、図7の説明図を図8に示した。

【0030】

【表2】

試料番号	HIP処理温度 ($^\circ\text{C}$)	相対密度比 (%)	長径 $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満 7.5倍以上2以下(面積%)	長径 $10\mu\text{m}$ 以上 (面積%)	抗折強度 (MPa)	破壊靱性 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$)
6-HIP	1300	100	85	0	760	5.0
7-HIP	1400	100	25	0	820	4.6
8-HIP	1400	100	20	0	900	4.6
9-HIP	1400	100	18	0	880	4.6

【0031】表2から明らかなように、通常の大気圧下での焼成後にHIP処理を行うことによって、異方成長したアルミナ粒子のアスペクト比を変化させることなく、更に緻密化をすることができる。室温での3点曲げによる抗折強度が700MPa以上、破壊靱性が4.5以上の高強度、且つ、高靱性のアルミナ基焼結体を得られる。

【0032】

【発明の効果】アルミナ基焼結体において、アルミナに少なくとも5A族金属酸化物、ジルコニア及び二酸化ケイ素からなる副成分を添加した混合物からなる成形体を焼成することによって、焼成中に所定の寸法比及び面積比を有する異方成長したアルミナ粒子を生成する。その結果、抗折強度及び破壊靱性の優れたアルミナ基焼結体を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例である試料番号7の組織のSEM写真。

【図2】実施例である試料番号7の組織のSEM写真の説明図。

【図3】実施例である試料番号7-HIPの組織のSEM写真。

【図4】実施例である試料番号7-HIPの組織のSEM写真の説明図。

【図5】比較例である試料番号1の組織のSEM写真。

【図6】比較例である試料番号1の組織のSEM写真の説明図。

【図7】比較例である試料番号6の組織のSEM写真。

【図8】比較例である試料番号6の組織のSEM写真の説明図。

【符号の説明】

1 実施例である試料番号7に含まれるアルミナ粒子の1つ。

2 実施例である試料番号7に含まれるジルコニア粒子の1つ。

3 実施例である試料番号7に含まれるボアの1つ。

4 実施例である試料番号7-HIPに含まれるアルミナ粒子の1つ。

5 実施例である試料番号7-HIPに含まれるジルコニア粒子の1つ。

6 比較例である試料番号1に含まれるアルミナ粒子の1つ。

7 比較例である試料番号1に含まれるボアの1つ。

8 比較例である試料番号6に含まれるアルミナ粒子の1つ。

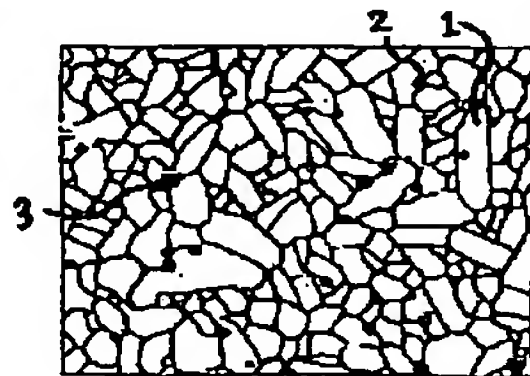
9 比較例である試料番号6に含まれるジルコニア粒子の1つ。

10 比較例である試料番号6に含まれるボアの1つ。

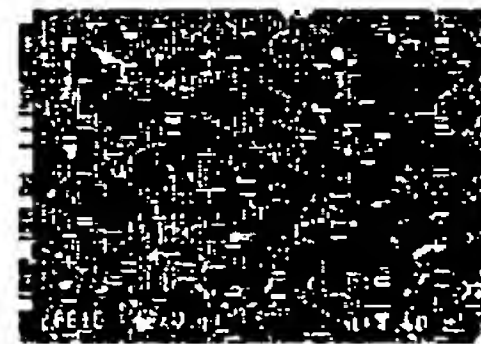
【図1】



【図2】



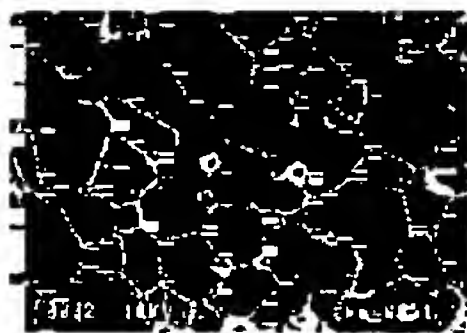
【図3】



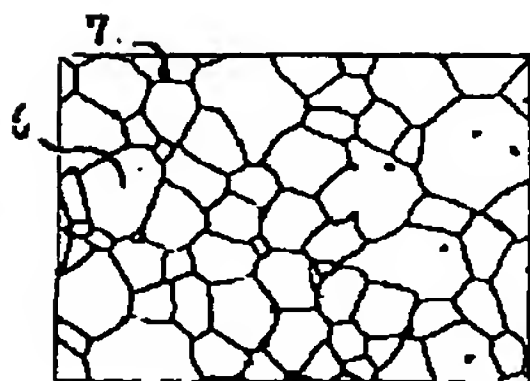
【図4】



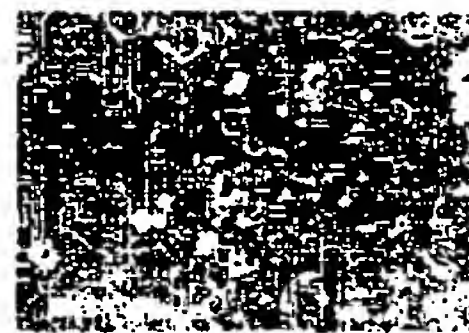
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

